

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-283125

(43)Date of publication of application : 31.10.1997

(51)Int.Cl. H01M 4/06
H01M 4/64
H01M 6/18
H01M 6/22

(21)Application number : 08-088127

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 10.04.1996

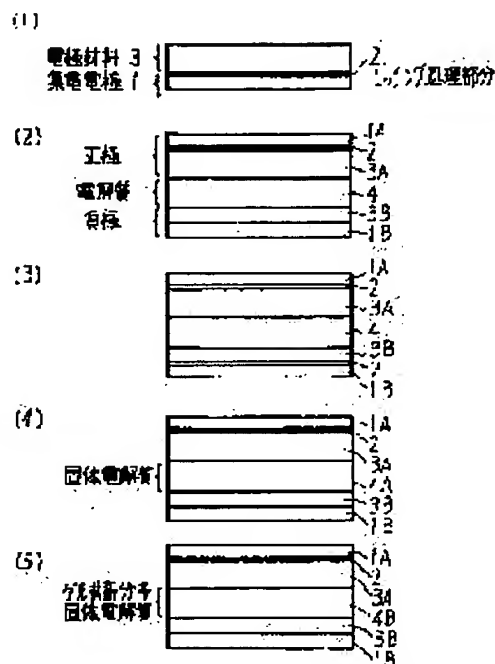
(72)Inventor : TAKAHASHI TORU
TAKEI FUMIO
YOSHIDA HIROAKI

(54) ELECTRODE AND BATTERY USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce the resistance between an electrode material and a current collecting electrode to enhance the charging discharging characteristics of a battery.

SOLUTION: This electrode is manufactured by forming an electrode material containing an electrode active material on the current collecting electrode made of metal in which an oxide film formed on the surface by surface etching is removed. A battery constituted with a positive electrode and a negative electrode has the electrode prepared by the above process on the positive electrode and the negative electrode, and an electrolyte is a solid electrolyte of a gelled polymer electrolyte.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/06		H 0 1 M	4/06 Z
	4/64			4/64 A
	6/18			6/18 Z
	6/22			6/22 Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-88127

(22) 出願日 平成8年(1996)4月10日

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号

(72) 発明者 ▲高▼橋 徹

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

(72) 発明者 武井 文雄

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

(72) 発明者 吉田 宏章

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

(74) 代理人 弁理士 井桁 貞一

(54) 【発明の名称】 電極及びこれを用いた電池

(57) 【要約】

【課題】 集電電極と電極材料間の抵抗を低減して、電池の充放電特性を向上する。

【解決手段】 1) 表面がエッチングされて該表面上に形成されている酸化膜が除去された状態の金属からなる集電電極上に、電極活物質を含む電極材料が形成されてなる電極、

2) 正極、負極及び電解質で構成される電池であって、正極に前記1記載の電極を備える電池、

3) 正極、負極及び電解質で構成される電池であって、負極に前記1記載の電極を備える電池、

4) 前記電解質が固体電解質である前記2または3記載の電池、

5) 前記電解質がゲル状高分子電解質である前記2または3記載の電池。

本発明の実施の形態の説明図

(1) 電極

電極材料 3
集電電極 1

(2)

正極 { 1A
2
3A
4
3B
1B

(3)

1A
2
3A
4
3B
2
1B

(4)

1A
2
3A
4A
3B
1B

(5)

1A
2
3A
4B
3B
1B

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面上に形成されている酸化膜が除去された状態の金属からなる集電電極上に、電極材料が形成されてなることを特徴とする電極。

【請求項 2】 正極、負極及び電解質で構成される電池であって、正極に請求項 1 記載の電極を備えることを特徴とする電池。

【請求項 3】 正極、負極及び電解質で構成される電池であって、負極に請求項 1 記載の電極を備えることを特徴とする電池。

【請求項 4】 前記電解質が固体電解質であることを特徴とする請求項 2 または 3 記載の電池。

【請求項 5】 前記電解質がゲル状高分子電解質であることを特徴とする請求項 2 または 3 記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は金属からなる集電電極に電極材料を形成した電極と、これを用いた電池に関する。

【0002】近年、マイクロエレクトロニクス、とりわけ半導体装置の顕著な進歩により、大規模集積回路に代表される高機能デバイスが実現されている。これを種々の装置の制御系に採用することにより、電子機器は小型化され、産業上のみならず家庭用製品の小型化、多機能化に貢献している。

【0003】これらの電子機器はコードレス化されて自立した電源を有し、商用電源等に頼らない方向に進んでいる。その電源としては電池が用いられ、装置の小型化、軽量化、長時間の動作を可能にするため高性能化された電池の開発が進められている。

【0004】

【従来の技術】現在使用されている電池には、水系電解質を用いたマンガン乾電池、アルカリ乾電池、あるいはニッケル-カドミウム二次電池等と、非水系電解質を用いたリチウム二次電池、ニッケル-水銀二次電池等とがある。

【0005】これらは集電電極上に、正極あるいは負極活性物質を含む電極材料を正あるいは負電極にそれぞれ形成し、正負両電極を電解質で接続することにより、両極の化学ポテンシャルの差に基づく電圧が出力され、両極を外部回路に接続することにより電流が出力される。

【0006】電極は、電極活物質、導電材及び結着剤等の電極材料を集電電極上に形成して構成される。集電電極は、通常金属を用い、銅、ニッケル、鉄、ステンレス鋼、チタン、亜鉛、マグネシウム等の一般的に電解質中で安定な金属を用いている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記の集電電極に用いる金属の表面は、一般的に酸化膜で覆われている。この酸化膜は集電電極及び電極材料に比べて導電率が低

い。そのため、これらの集電電極を用いた電極は、集電電極と電極材料の各々の抵抗以外に、集電電極と電極材料との界面に存在する酸化膜の抵抗が付加されて電極全体の抵抗が高くなってしまふ。従って、電池の内部インピーダンスが高くなり、電池の充放電特性が損なわれる可能性がある。

【0008】本発明は集電電極と電極材料間の抵抗を低減して、電池の充放電特性を向上することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題の解決は、

1) 表面がエッチングされて該表面上に形成されている酸化膜が除去された状態の金属からなる集電電極上に、電極活物質を含む電極材料が形成されてなる電極、あるいは

2) 正極、負極及び電解質で構成される電池であって、正極に前記 1 記載の電極を備える電池、あるいは

3) 正極、負極及び電解質で構成される電池であって、負極に前記 1 記載の電極を備える電池、あるいは

4) 前記電解質が固体電解質である前記 2 または 3 記載の電池、あるいは

5) 前記電解質がゲル状高分子電解質である前記 2 または 3 記載の電池により達成される。

【0010】本発明者等は、電極活物質を含む電極材料を金属からなる集電電極上に形成した電極において、集電電極上に形成されている酸化膜をエッチングにより除去することにより、集電電極と電極材料との間の抵抗を低減し、電池の充放電特性を向上することを見出した。

【0011】

【発明の実施の形態】図 1 (1) ~ (5) は本発明の実施の形態の説明図である。図 1 (1) は電極の断面図、図 1 (2) ~ (5) は本発明の電極を用いた電池の断面図である。図において、1 は集電電極、1A は正極集電電極、1B は負極集電電極、2 はエッチング処理部分、3 は電極材料、3A は正極電極材料、3B は負極電極材料、4 は電解質、4A は固体電解質、4B はゲル状高分子固体電解質である。

【0012】次に、電池の各部について説明する。エッチング処理部分 2 の形成について：本発明のエッチングは、集電電極上に形成されている酸化膜を除去できればよく、特に限定されるものではない。金属表面のエッチング方法としては、化学的に金属表面を溶解させる化学エッチング法、また、金属を陽極として電気化学的に金属を溶解させる電解エッチング法等がある。

【0013】これらは、表面近傍の金属を溶解させることにより、表面に存在する酸化膜が除去され、新鮮な金属面が出るエッチング方法であり、公知の手法を用いることができる。

【0014】化学エッチング法としては、金属をエッチング液に浸す浸漬法、金属にエッチング液を浴びせるシ

ャワー法等の公知の方法を用いることができる。電解エッチング法としては、上記の方法の他にエッチング液をジェット流として金属に吹きつけるスプレー式電解エッチング法等がある。

【0015】エッチング液は、これらの手法に適し且つ金属を溶解できるものを用いる。具体的には強無機酸、強酸化剤、弗化物等が用いられる。

電極材料 3について：電極材料 3は電極活物質を含み、必要に応じて、導電材料、結着材料を用いる。

【0016】正極活物質は、粉末状、繊維状の形態のものが多くCo酸化物、Li-Co 酸化物、Li-Ni-Co酸化物、V酸化物、Li-V酸化物、Mn酸化物、Li-Mn 酸化物 等がある。有機導電性高分子正極活物質は、ポリアニリン、ポリアニリン誘導体、ポリピロール、ポリピロール誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリアセン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体等公知のものを単独あるいは複合化して用いる。また、有機導電性高分子は結着剤を兼用することもできる。

【0017】負極活物質は、金属リチウム、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-鉛合金、リチウム-ガリウム合金、リチウム-鉄酸化物、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレンビニレン、気相成長炭素繊維、ピッチ系カーボン、ポリアクロニトリル系炭素繊維等リチウム吸蔵合金及びカーボン材料等がある。

【0018】導電材料は、アセチレンブラック、カーボンブラック、コークス、グラファイト、銀、あるいは有機導電性高分子等の導電性を持つ公知の材料を用いる。また、活物質を結着させる結着剤は、種々の有機重合体を用いられ、例えば、ポリ弗化ビニル、ポリ弗化ビニリデン、弗素ゴム、ポリアクロニトリル、ポリメタリロニトリル、ニトリルゴム、エチレン-プロピレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ポリメチルポリメタクリレート、多硫化ゴム、シアノエチルセルロース、メチルセルロース、澱粉、ポリビニルアルコール、ポリビニルクロライド、ポリビニルピロリドン、テフロン、ポリ4弗化エチレン、等の弗素化ポリオレフィン等の公知の材料を単独あるいは複合化して用いる。

【0019】また、本発明に用いる電解質 3は、-プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,2-ジオキソラン、アセトニトリル、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ニトロメタン、磷酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、ポリピレンカーボネート誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンスルホン等の非プロトン性有機溶剤等で、これらを単独あるいは混合溶媒とその溶媒に溶けるリチウム塩、例えば、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $\text{B}_{10}\text{C}_{10}^-$ 、(1,2-ジメトキシ

エタン) 2ClO_4^- 、低脂肪族カルボン酸塩、 AlCl_4^- 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3^-$ 、 Br^- 、 I^- 、クロロボロン化合物、4-フェニル硼酸等の一種以上から構成される。

【0020】しかし、このような溶媒に塩を混合した電解液を用いる電池は、漏液による機器の汚染や損傷等の問題がある。そこで、電解質に固体電解質を用いた電池が考案されている（例えば、特開平6-140052）。このような電池は液状の電解質を封入するための強度のある外装体を必要としないで、軽量で柔軟性に優れている。本発明の電池には特に固体電解質が適している。固体電解質は無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。

【0021】無機固体電解質は、リチウムの窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩等がよく知られている。中でも、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 Li_2SiS_3 、硫化磷化合物等が有効である。

【0022】有機固体電解質は、ポリエチレンオキシライド、ポリエチレンオキシライド誘導体を含むポリマ、磷酸エステルポリマ、ポリプロピレンオキシライド誘導体かこれを含むポリマ、イオン解離基を含むポリマ、磷酸エステルポリマ、ポリアクリロニトリルかこれの誘導体かこの誘導体を含むポリマ、ポリエチレンオキシライドモノアクリレートとポリエチレンオキシライドジアクリレートからなる化合物（特願平7-034867参照）等が有効である。

【0023】これらの固体電解質は、電解液と混合して用いることも可能である。また、無機と有機の固体電解質を併用してもよい。また、固体電解質のうちゲル状高分子の固体電解質は、それ以外のものに比べてイオン導電率が高いため、これを用いた電池は放電特性が優れている（前記特願平7-034867参照）。本発明の電池にはゲル状高分子の固体電解質の使用が適している。

【0024】さらに、正極と負極が短絡しないように、電解質にセパレータを設けてもよい。セパレータはイオン透過度が大きく、機械的強度もある絶縁性の薄膜である。耐有機溶媒性と疎水性が必要なためポリプロピレン等のオレフィン系の不織布やガラス繊維等が用いられる。また、最近では充放電特性を改良したセパレータも考案されている。

【0025】次に、本発明を適用した実施例と比較例について説明する。

実施例1：厚さ30 μm のステンレス箔(SUS304)をアセトン中で超音波洗浄し、洗浄後にHCl 200部、 H_2PO_4 30部のエッチング液に5分間浸漬してエッチング処理を行った。エッチング処理後水洗し、40℃で30分間加熱乾燥し、これを正極集電電極とした。 LiCoO_2 粉末95部（重量部、以下略）、ポリアニリン（アニリド、日東電工製）5部、アセチレンブラック 5部、N-メチル-2-ピロリドン 50部を混合した後、集電電極上に塗布し、120℃で20分間真空乾燥をし、膜厚100 μm の正極が得られた。化学式1で示されるポリエチレングリコールモノアクリレート（ $n=9$ ）を50部、

【0026】

【化1】



【0027】化学式2で示されるポリエチレングリコールジアクリレート ($n=20$) を 0.1部,

【0028】

【化2】



【0029】リボフラビン0.01部, 過酸化ベンゾイル0.01部及びプロピレンカーボネートの四弗化硼酸リチウム 1 mol/l溶液 50 部からなる電解質溶液を正極上に塗布し, 紫外線を 1 mJ/cm²・s のエネルギー密度で 3分間照射して, 膜厚 300 μmの電解質を形成した。

【0030】負極集電体として前記と同じステンレス箔を用い, この上に厚さ30 μmの金属リチウムを圧着したものを負極として, 電解質上に積層し, アルミラミネートにより真空封止して実施例1の電池を構成した。

【0031】実施例2: 実施例1において, 負極集電極に用いたステンレス箔を, アセトン中で超音波洗浄し, 洗浄後に HCl 200 部, H₂PO₄ 30部のエッチング液に 5分間浸漬してエッチング処理を行った。エッチング処理後水洗し, 40℃で30分間加熱乾燥し, これを負極集電極とし, 正極集電極はエッチング処理をしないステンレス箔を用いて, その他は実施例1と全く同じようにして実施例2の電池を構成した。

【0032】実施例3: 実施例1の集電極に用いたステンレス箔を, アセトン中で超音波洗浄し, 洗浄後に HCl 200 部, H₂PO₄ 30部のエッチング液に 5分間浸漬してエッチング処理を行った。エッチング処理後水洗し, 40℃で30分間加熱乾燥し, これを正極及び負極集電極とし, その他は実施例1と全く同じようにして実施例3の電池を構成した。

【0033】実施例4: 厚さ50 μmのアルミニウム合金箔を, アセトン中で超音波洗浄し, 洗浄後に H₂SO₄ 30 部, CrO₃ 4部, NaF 9部, 水 270部のクロム酸硫酸溶液に浸漬して室温で10分間のエッチング処理を行った。エッチング処理後冷水(5℃以下)で洗い, 温水(40℃)で洗浄した後, 35℃で30分間乾燥し, これを正極集電極とし, その他は実施例1と全く同じようにして実施例4の電池を構成した。

【0034】実施例5: 厚さ50 μmのチタニウム合金箔を, アセトン中で超音波洗浄し, 洗浄後に H₂SO₄ 30部, CrO₃ 4部, NaF 9部, 水 270部のクロム酸硫酸溶液に浸漬して室温で10分間のエッチング処理を行った。エッチング処理後冷水(5℃以下)で洗い, 温水(40℃)で洗浄した後, 35℃で30分間乾燥し, これを正極集電極とし, その他は実施例1と全く同じようにして実施例5の

電池を構成した。

【0035】実施例6: 厚さ30 μmのニッケル合金箔を, アセトン中で超音波洗浄し, 洗浄後に HCl 200 部, H₂PO₄ 30部のエッチング液に 5分間浸漬してエッチング処理を行った。エッチング処理後水洗し, 40℃で30分間加熱乾燥し, これを正極集電極とし, その他は実施例1と全く同じようにして実施例6の電池を構成した。

【0036】比較例1: 正極集電極にエッチング処理しない厚さ30 μmのステンレス箔を用いた以外は実施例1と同じようにして比較例1の電池を構成した。

【0037】比較例2: 正極集電極にエッチング処理しない厚さ50 μmのアルミニウム合金箔を用いた以外は実施例1と同じようにして比較例2の電池を構成した。

【0038】比較例3: 正極集電極にエッチング処理しない厚さ50 μmのチタニウム合金箔を用いた以外は実施例1と同じようにして比較例3の電池を構成した。

【0039】比較例4: 正極集電極にエッチング処理しない厚さ30 μmのニッケル箔を用いた以外は実施例1と同じようにして比較例4の電池を構成した。実施例及び比較例で作製した電池の特性を評価するために, 充放電特性を測定した。評価条件は充電及び放電電流を 0.1 mA/cm²とし, 最大電圧を 4.3 V, 最小電圧を 2.0 Vとして測定を行った。

【0040】図2及び図3に実施例及び比較例の電池の放電特性を示す。図2及び図3より, 実施例の電池は比較例の電池に比べて放電時間が長く, ステンレス箔を集電極にした場合, 実施例1のエッチング処理を行った電池は, 比較例1のエッチング処理を行わない電池に比べて, 放電時間が約2倍であった。

【0041】また, 実施例2の電池に示されるように, 負極集電極でもエッチング処理の効果がみられ放電時間が長くなっている。また, 実施例3の正極及び負極集電極をエッチングした電池は最も放電時間が長く, 放電特性が最も優れている。

【0042】図4は実施例1と比較例1の電池の充放電サイクルと放電容量の関係を示す。ここで, 放電容量は, 放電時間と放電電流(この例では 0.1mA)の積で表される。

【0043】充放電サイクルは, エッチング処理を行った実施例1の電池は, エッチング処理をしない比較例2の電池に比べて, 放電容量が大きく, 充放電特性が優れていることがわかる。これは, エッチング処理により集電極の表面に形成されている酸化膜が除去されて, 電極材料と集電極との間の電子伝導性が高くなったことによる。

【0044】

【発明の効果】本発明によれば, 金属からなる集電極上に電極活物質を含む電極材料を形成した電極において, 集電極表面をエッチングした後に電極材料を形成することにより, 集電極と電極材料との間の電子伝導

性が向上する。また、この電極を用いることにより電池の充放電特性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態の説明図

【図2】 実施例及び比較例の電池の放電特性を示す図

(1)

【図3】 実施例及び比較例の電池の放電特性を示す図

(2)

【図4】 実施例1と比較例1の電池の充放電サイクルと放電容量の関係を示す図

【符号の説明】

1 集電電極

1A 正極集電電極

1B 負極集電電極

2 エッチング処理部分

3 電極材料

3A 正極電極材料

3B 負極電極材料

4 電解質

4A 固体電解質

4B ゲル状高分子固体電解質

【図1】

本発明の実施の形態の説明図

(1) 電極

電極材料 3
集電電極 1

(2)

正極
電解質
負極

(3)

(4)

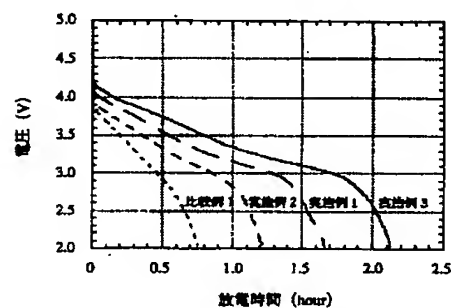
固体電解質

(5)

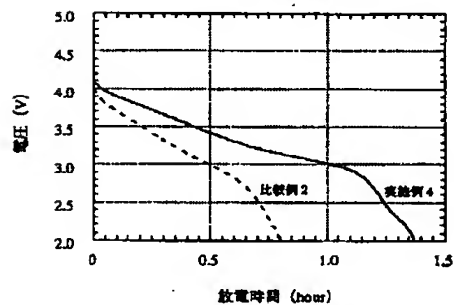
ゲル状高分子
固体電解質

【図2】

実施例及び比較例の電池の放電特性を示す図(1)



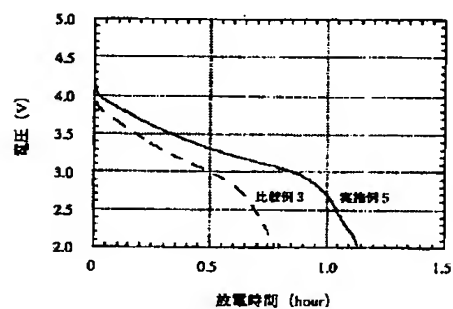
(1) ステンレス集電電極



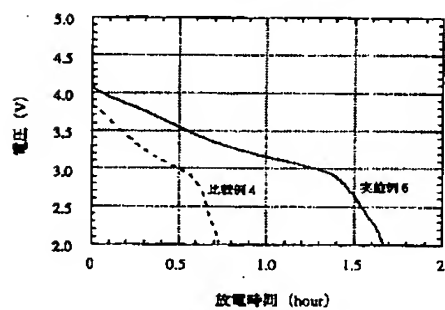
(2) Pt/C集電電極

【図3】

実施例及び比較例の電池の放電特性を示す図(2)



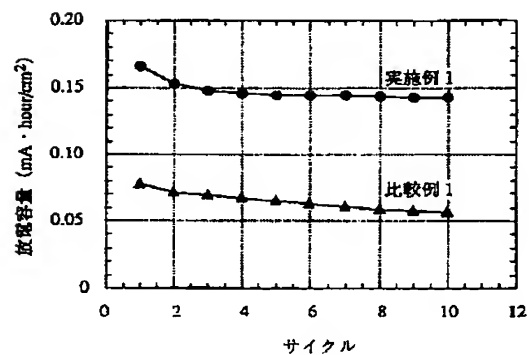
(3) ニッケル系電池



(4) ニッケル系電池

【図4】

電池の充放電サイクルと放電容量の関係



* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The electrode which an electrode material is formed on the current collection electrode which consists of a metal in the state where the oxide film currently formed on the front face was removed, and is characterized by the bird clapper.

[Claim 2] The cell which is a cell which consists of a positive electrode, a negative electrode, and an electrolyte, and is characterized by equipping a positive electrode with an electrode according to claim 1.

[Claim 3] The cell which is a cell which consists of a positive electrode, a negative electrode, and an electrolyte, and is characterized by equipping a negative electrode with an electrode according to claim 1.

[Claim 4] The cell according to claim 2 or 3 characterized by the aforementioned electrolyte being a solid electrolyte.

[Claim 5] The cell according to claim 2 or 3 characterized by the aforementioned electrolyte being a gel polyelectrolyte.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the electrode which formed the electrode material in the current collection electrode which consists of a metal, and the cell using this.

[0002] Recent years Microelectronics The highly efficient device represented by the large-scale integrated circuit is especially realized by remarkable progress of a semiconductor device. Electronic equipment is miniaturized by adopting this as the control system of various equipments. Miniaturization of not only an industry top but a home product, It is contributing to multi-functionalization.

[0003] It has the power supply which these electronic equipment cordless-turned and became independent. It is progressing in the direction for which it does not depend on a source power supply etc. A cell is used as the power supply and it is the miniaturization of equipment. Lightweight-izing, In order to enable prolonged operation, development of the high-performance-ized cell is furthered.

[0004]

[Description of the Prior Art] There are a manganese dry battery which used the drainage system electrolyte, an alkaline battery or a nickel-cadmium rechargeable battery, a lithium secondary battery, a nickel-mercury rechargeable battery using the non-drainage system electrolyte, etc. in the cell used now.

[0005] By these forming the electrode material containing a positive electrode or a negative-electrode active substance on a current collection electrode at positive or a negative electrode, respectively, and connecting positive/negative two electrodes with an electrolyte, the voltage based on the difference of the chemical potential of two poles is outputted, and current is outputted by connecting two poles to an external circuit.

[0006] An electrode forms electrode materials, such as an electrode active material, electric conduction material, and a binder, on a current collection electrode, and is constituted. Generally metals stable in an electrolyte, such as copper, nickel, iron, stainless steel, titanium, zinc, and magnesium, are usually used for the current collection electrode using the metal.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Generally the front face of the metal used for the above-mentioned current collection electrode is being worn by the oxide film. this oxide film -- a current collection electrode and an electrode material -- alike -- comparing -- conductivity -- a low Therefore, resistance of the oxide film to which the electrode using these current collection electrodes exists in the interface of a current collection electrode and an electrode material in addition to resistance of a current collection electrode and an electrode material will be added, and resistance of the whole electrode will become high. Therefore, the internal impedance of a cell becomes high and the charge-and-discharge property of a cell may be spoiled.

[0008] this invention reduces resistance between a current collection electrode and an electrode material, and aims at improving the charge-and-discharge property of a cell.

[0009]

[Means for Solving the Problem] Solution of the above-mentioned technical problem is a cell which consists of the electrode which comes to form the electrode material containing an electrode active material on the current collection electrode which consists of a metal in the state where the oxide film by which *****s and one front face is formed on this front face was removed or two positive electrode, a negative electrode, and an electrolyte. To a positive electrode, the electrode of one aforementioned publication The cell which it has, By or the cell the above 2 a cell the above 2 the cell which equips a negative electrode with the electrode of one aforementioned publication, or whose 4 aforementioned electrolyte it is the cell which consists of three positive electrode, a negative electrode, and an electrolyte, and is a solid electrolyte, or given in three, or whose 5 aforementioned electrolyte is a gel polyelectrolyte, or given in three It is attained.

[0010] In the electrode in which the electrode material containing an electrode active material was formed on the current collection electrode which consists of a metal, by removing the oxide film currently formed on the current collection electrode by etching, this invention person etc. reduced resistance between a current collection electrode and an electrode material, and found out improving the charge-and-discharge property of a cell.

[0011]

[Embodiments of the Invention] Drawing 1 (1) - (5) It is explanatory drawing of the gestalt of operation of this invention.

Drawing 1 (1) Cross section of an electrode Drawing 1 (2) - (5) It is the cross section of the cell using the electrode of this

invention. drawing -- setting -- 1 -- a current collection electrode and 1A -- a positive-electrode current collection electrode and 1B -- a negative-electrode current collection electrode and 2 -- etching processing portion 3 -- an electrode material and 3A -- a positive-electrode electrode material and 3B -- negative-electrode electrode material 4 is [a solid electrolyte and 4B of an electrolyte and 4A] gel solid polymer electrolytes.

[0012] To a degree Each part of a cell is explained.

etching processing portion formation of 2 -- : -- etching of this invention is not limited especially that what is necessary is just to be able to remove the oxide film currently formed on the current collection electrode As the etching method of a surface of metal, there is an electrolytic etching method in which a metal is electrochemically dissolved as an anode plate about the chemical etching method in which a surface of metal is dissolved chemically, and a metal.

[0013] By dissolving the metal near the front face, the oxide film which exists in a front face is removed, these are the etching methods out of which a fresh metal side comes, and well-known technique can be used for them.

[0014] As a chemical etching method, well-known methods, such as dip coating which dips a metal in an etching reagent, and the shower method for showering an etching reagent over a metal, can be used. There is a spray formula electrolytic etching method sprayed on a metal as an electrolytic etching method by making the etching reagent other than the above-mentioned method into a jet style.

[0015] What is suitable for such technique and can dissolve a metal is used for an etching reagent. Specifically, a strong inorganic acid, an oxidant, a fluoride, etc. are used.

electrode material 3 -- : -- electrode material 3 uses an electrical conducting material and binding material if needed including an electrode active material.

[0016] the thing of a gestalt powdered [a positive active material] and fibrous -- many -- Co oxide and Li-Co An oxide, a Li-nickel-Co oxide, and V An oxide, a Li-V oxide, Mn oxide, and Li-Mn Oxide etc. -- it is an organic conductive polymer positive active material -- poly aniline The poly aniline derivative Polypyrrole Polypyrrole derivative, The poly thiophene derivative, The poly acene derivative, independent in well-known things, such as a PORIPARA phenylene derivative, -- or it composite-izes and uses moreover An organic conductive polymer can also make a binder serve a double purpose.

[0017] A negative-electrode active material is a metal lithium. There are a lithium occlusion alloy, carbon material, etc., such as a lithium-aluminium alloy, a lithium-lead alloy, a lithium-gallium alloy, a lithium-ferric acid ghost, a polyacethylene, Polly p-phenylenevinylene, a vapor-growth carbon fiber, pitch system carbon, and a PORIA clo nitril system carbon fiber.

[0018] A well-known material with conductivity, such as acetylene black, carbon black, corks, graphite, silver, or an organic conductive polymer, is used for an electrical conducting material. moreover, various organic polymers are used, for example, the binder to which an active material is made to bind is independent in well-known material, such as fluorination polyolefines, such as a polyvinyl fluoride, a polyvinylidene fluoride, a fluororubber, PORIA clo nitril, polymeter RIRONI tolyl, a nitrile rubber, ethylene-propylene rubber, a styrene butadiene rubber, the poly methyl polymethacrylate, a polysulfide rubber, a cyanoethyl cellulose, a methyl cellulose, starch, polyvinyl alcohol, a polyvinyl chloride, a polyvinyl pyrrolidone, Teflon, and poly 4 fluoridation ethylene, -- or it composite-izes and uses

[0019] Moreover, electrolyte used for this invention 3 is propylene carbonate, ethylene carbonate, 1, and 2-dimethoxyethane. Diethyl carbonate Dimethyl carbonate gamma-butyrolactone, a tetrahydrofuran, and 2-methyl tetrahydrofuran, 1 and 2-dioxolane, an acetonitrile, Formamide, a dimethylformamide, Nitromethane, Phosphoric acid triester, trimethoxy methane, Dioxolane derivative, A sulfolane and 3-methyl -2 - Oxazolidinone The poly pyrene carbonate derivative, By non-proton nature organic solvents, such as ethyl ether, 1, and 3-propane sultone, etc. Lithium salt which melts these into independent or a mixed solvent, and its solvent, For example ClO₄⁻, BF₄⁻, and PF₆⁻, CF₃SO₃⁻ and CF₃CO₂⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, B₁₀C₁₀⁻, 2(1, 2-dimethoxyethane) ClO₄⁻ A low aliphatic carboxylate, AlCl₄⁻, Cl⁻, Br⁻, and I⁻ It consists of more than kinds, such as a chloro boron compound and 4-phenyl boric acid.

[0020] However, cell using the electrolytic solution which mixed the salt to such a solvent, There are problems by liquid spill, such as contamination of a device and an injury. Then, the cell which used the solid electrolyte for the electrolyte is devised. (for example, JP,6-140052,A) . Such a cell is lightweight and excellent in flexibility without needing a sheathing object with the intensity for enclosing a liquefied electrolyte. The solid electrolyte is suitable for especially the cell of this invention. A solid electrolyte is divided into an inorganic solid electrolyte and an organic solid electrolyte.

[0021] Inorganic solid electrolyte, Nitride of a lithium Halogenide The oxygen-acid salt etc. is known well. Especially, they are Li₃N, LiI, Li₅Ni₂, and Li₂SiS₃. A phosphorus-sulfide compound etc. is effective.

[0022] organic solid electrolyte Polyethylene oxide Polymer containing a polyethylene-oxide derivative, Phosphoric-ester polymer, A polypropylene oxide derivative or polymer containing this, Polymer containing an ionic dissociation machine, Phosphoric-ester polymer, Polymer containing a polyacrylonitrile, the derivative of this, or this derivative, Compound which consists of polyethylene-oxide monoacrylate and polyethylene-oxide diacrylate (seven to Japanese-Patent-Application-No. 034867 reference) etc. -- it is effective

[0023] These solid electrolytes, It is also possible to mix with the electrolytic solution and to use. moreover You may use an inorganic and organic solid electrolyte together. Moreover, it is the solid electrolyte of a gel macromolecule among solid electrolytes. Since ion conductivity is high compared with the other thing The cell using this is excellent in the electric discharge property. (above seven to Japanese-Patent-Application-No. 034867 reference) . Use of the solid electrolyte of a gel macromolecule is suitable for the cell of this invention.

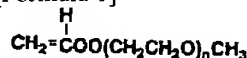
[0024] As [short-circuit / a positive electrode and a negative electrode / furthermore,] You may form separator in an electrolyte.

Ion transmittance of separator is large. A mechanical strength is also a certain insulating thin film. Organic-solvent-proof nature and canal nature are used for nonwoven fabrics, glass fibers, etc. of an olefin system, such as required hatchet polypropylene. Moreover, recently, the separator which improved the charge-and-discharge property is also devised.

[0025] Next, the example and the example of comparison which applied this invention are explained.

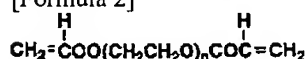
Example 1: Clean ultrasonically a stainless steel foil (SUS304) with a thickness of 30 micrometers in an acetone, and it is HCl 200 after washing. To the etching reagent of the section and the H₂PO₄ 30 section It was immersed for 5 minutes and etching processing was performed. It rinsed after etching processing, stoving was carried out for 30 minutes at 40 degrees C, and this was made into the positive-electrode current collection electrode. The LiCoO₂ powder 95 section (weight section and following abbreviation) Poly aniline (an anilide and NITTO DENKO make) 5 Section Acetylene black The five sections and N-methyl -2 - Pyrrolidone 50 After mixing the section It applies on a current collection electrode, a vacuum drying is carried out for 20 minutes by 120 **, and it is thickness 100. The positive electrode of mum was obtained., It is polyethylene-glycol monoacrylate (n= 9) shown with a chemical formula 1 The 50 sections and [0026]

[Formula 1]



[0027] Polyethylene-glycol diacrylate shown with a chemical formula 2 (n= 20) The 0.1 sections, [0028]

[Formula 2]



[0029] The riboflavin 0.01 section, The benzoyl-peroxide 0.01 section and 4 fluoridation boric-acid lithium of propylene carbonate 1 mol/l solution 50 The electrolytic solution which consists of the section is applied on a positive electrode, and they are ultraviolet rays. 1 mJ/cm² and s With an energy density It irradiates for 3 minutes and is thickness. The 300-micrometer electrolyte was formed.

[0030] The stainless steel foil same as a negative-electrode charge collector as the above is used. Let what stuck the metal lithium with a thickness of 30 micrometers by pressure on this be a negative electrode. The laminating was carried out on the electrolyte, the vacuum lock was carried out by aluminum lamination, and the cell of an example 1 was constituted.

[0031] Example 2: Clean ultrasonically in an acetone the stainless steel foil used for the negative-electrode current collection electrode in an example 1, and it is after washing. HCl 200 To the etching reagent of the section and the H₂PO₄ 30 section It was immersed for 5 minutes and etching processing was performed. It rinsed after etching processing, stoving was carried out for 30 minutes at 40 degrees C, this was made into the negative-electrode current collection electrode, and, as for others, the positive-electrode current collection electrode constituted the cell of an example 2 completely like the example 1 using the stainless steel foil which does not carry out etching processing.

[0032] Example 3: Clean ultrasonically in an acetone the stainless steel foil used for the current collection electrode of an example 1, and it is HCl 200 after washing. To the etching reagent of the section and the H₂PO₄ 30 section It was immersed for 5 minutes and etching processing was performed. It rinsed after etching processing, stoving was carried out for 30 minutes at 40 degrees C, this was made into the positive electrode and the negative-electrode current collection electrode, and others constituted the cell of an example 3 completely like the example 1.

[0033] Example 4: Clean ultrasonically an aluminium alloy foil with a thickness of 50 micrometers in an acetone, and they are the H₂SO₄ 30 section, the CrO₃ 4 section, and NaF after washing. The nine sections Water It flooded with the chromic-acid sulfuric-acid solution of the 270 sections, and etching processing for 10 minutes was performed at the room temperature. Cold water after etching processing (5 degrees C or less) It washes and is warm water. (40 degrees C) It dried for 30 minutes at 35 degree C after washing, this was made into the positive-electrode current collection electrode, and others constituted the cell of an example 4 completely like the example 1.

[0034] Example 5: Clean ultrasonically a titanium alloy foil with a thickness of 50 micrometers in an acetone, and they are the H₂SO₄ 30 section, the CrO₃ 4 section, and NaF after washing. The nine sections Water It flooded with the chromic-acid sulfuric-acid solution of the 270 sections, and etching processing for 10 minutes was performed at the room temperature. Cold water after etching processing (5 degrees C or less) It washes and is warm water. (40 degrees C) It dried for 30 minutes at 35 degree C after washing, this was made into the positive-electrode current collection electrode, and others constituted the cell of an example 5 completely like the example 1.

[0035] Example 6: Clean ultrasonically a nickel-alloy foil with a thickness of 30 micrometers in an acetone, and it is HCl 200 after washing. To the etching reagent of the section and the H₂PO₄ 30 section It was immersed for 5 minutes and etching processing was performed. It rinsed after etching processing, stoving was carried out for 30 minutes at 40 degrees C, this was made into the positive-electrode current collection electrode, and others constituted the cell of an example 6 completely like the example 1.

[0036] The example 1 of comparison: The cell of the example 1 of comparison was constituted like the example 1 except having used for the positive-electrode current collection electrode the stainless steel foil with a thickness of 30 micrometers which does not carry out etching processing.

[0037] The example 2 of comparison: The cell of the example 2 of comparison was constituted like the example 1 except having

used for the positive-electrode current collection electrode the aluminium alloy foil with a thickness of 50 micrometers which does not carry out etching processing.

[0038] The example 3 of comparison: The cell of the example 3 of comparison was constituted like the example 1 except having used for the positive-electrode current collection electrode the titanium alloy foil with a thickness of 50 micrometers which does not carry out etching processing.

[0039] The example 4 of comparison: The cell of the example 4 of comparison was constituted like the example 1 except having used for the positive-electrode current collection electrode the nickel foil with a thickness of 30 micrometers which does not carry out etching processing. In order to evaluate the property of the cell produced in the example and the example of comparison The charge-and-discharge property was measured., Evaluation conditions are charge and the discharge current. It considers as 0.1 mA/cm². The maximum voltage 4.3 V, The minimum voltage It measured by being referred to as 2.0 V.

[0040] The electric discharge property of the cell of an example and the example of comparison is shown in drawing 2 and drawing 3. Drawing 2 and drawing 3, The cell of an example has a long charging time value compared with the cell of the example of comparison. When a stainless steel foil is used as a current collection electrode Compared with the cell by which the cell which performed etching processing of an example 1 does not perform etching processing of the example 1 of comparison, the charging time value was twice [about].,

[0041] Moreover, as shown in the cell of an example 2, also by the negative-electrode current collection electrode, the effect of etching processing is seen and the charging time value is long. Moreover, the cell which *****ed the positive electrode and negative-electrode current collection electrode of an example 3 has the longest charging time value, and the electric discharge property is most excellent.

[0042] Drawing 4 shows the charge-and-discharge cycle of the cell of an example 1 and the example 1 of comparison, and the relation of service capacity. Here, service capacity is a charging time value and the discharge current. (this example 0.1mA) It is expressed with a product.

[0043] The cell of an example 1 by which the charge-and-discharge cycle performed etching processing has large service capacity compared with the cell of the example 2 of comparison which does not carry out etching processing, and it turns out that the charge-and-discharge property is excellent. This is because the oxide film currently formed in the front face of a current collection electrode of etching processing was removed and the electronic-conduction nature between an electrode material and a current collection electrode became high.

[0044]

[Effect of the Invention] According to this invention, in the electrode in which the electrode material containing an electrode active material was formed on the current collection electrode which consists of a metal, after *****ing a current collection electrode front face, the electronic-conduction nature between a current collection electrode and an electrode material improves by forming an electrode material. Moreover, the charge-and-discharge property of a cell improves by using this electrode.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Explanatory drawing of the gestalt of operation of this invention

[Drawing 2] Drawing showing the electric discharge property of the cell of an example and the example of comparison (1)

[Drawing 3] Drawing showing the electric discharge property of the cell of an example and the example of comparison (2)

[Drawing 4] Drawing showing the charge-and-discharge cycle of the cell of an example 1 and the example 1 of comparison, and the relation of service capacity

[Description of Notations]

1 Current Collection Electrode

1A Positive-electrode current collection electrode

1B Negative-electrode current collection electrode

2 Etching Processing Portion

3 Electrode Material

3A Positive-electrode electrode material

3B Negative-electrode electrode material

4 Electrolyte

4A Solid electrolyte

4B Gel solid polymer electrolyte

[Translation done.]